




PRODUCTION OF FLUOROCOPOLYMER

Patent number: JP8333408
Publication date: 1996-12-17
Inventor: KATO KAZUO; FUNAKI ATSUSHI; TAKAKURA TERUO
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** **C08F14/18; C08F14/00;** (IPC1-7): C08F2/20;
C08F210/02; C08F214/18; C08F214/26; C08F216/12
- **European:** C08F14/18
Application number: JP19950140894 19950607
Priority number(s): JP19950140894 19950607

Also published as:

 EP0747404 (A)
 US5663251 (A)
 EP0747404 (B)

Report a data error he**Abstract of JP8333408**

PURPOSE: To produce a fluorocopolymer having a uniform compositional ratio even when produced in a range of high polymer concentrations and having good properties by using a suspension polymerization process using a solvent less disruptive to the environment. **CONSTITUTION:** A fluorinated surfactant as dispersion stabilizer is added to the system of suspension polymerization using a polymerization medium containing water and a solvent selected from among perfluorocarbons, hydrofluorocarbons and hetero-atom-containing perfluorocarbons.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333408

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 17 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/20	MBK		C 0 8 F 2/20	MBK
210/02	M J J		210/02	M J J
214/18	MKK		214/18	MKK
214/26	MKQ		214/26	MKQ
216/12	MKZ		216/12	MKZ
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-140894	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 7 年 (1995) 6 月 7 日	(72) 発明者	加藤 一雄 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	船木 篤 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	高倉 輝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】パーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボンおよびヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンから選ばれる溶媒と水を含む重合媒体を用いた懸濁重合に、分散安定剤として含フッ素界面活性剤を添加する含フッ素共重合体の製造方法。

【効果】環境破壊をもたらすことの少ない溶媒を用いた懸濁重合法により、高い重合体濃度領域でも重合単位の組成が均一で、良好な物性を有する含フッ素重合体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】含フッ素共重合体をパーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボンおよびヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンから選ばれる溶媒と水を含む重合媒体を用いた懸濁重合により製造するにあたり、分散安定剤として含フッ素界面活性剤を添加することを特徴とする製造方法。

【請求項 2】含フッ素界面活性剤を水に対して 0.01～10 重量%添加して懸濁重合する請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】含フッ素界面活性剤が一般式 $C_nF_{2n+1}CO_2X$ または $C_nF_{2n+1}SO_2X$ (n は 4～12 の整数、 X は NH_4 、またはアルカリ金属) で表される化合物である請求項 1 または 2 の製造方法。

【請求項 4】含フッ素共重合体が、エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/テトラフルオロエチレン系共重合体である請求項 1～3 のいずれかの製造方法。

【請求項 5】パーフルオロカーボンは、炭素数が 4～10 である請求項 1～4 のいずれかの製造方法。

【請求項 6】ヒドロフルオロカーボンは、炭素数が 3～10 であり、水素数が 1 以上でフッ素数以下である請求項 1～4 のいずれかの製造方法。

【請求項 7】ヘテロ原子が酸素、窒素または硫黄である請求項 1～4 のいずれかの製造方法。

【請求項 8】パーフルオロカーボンが、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロベンゼン、または m -パーフルオロキシレンである請求項 5 の製造方法。

【請求項 9】ヒドロフルオロカーボンが、(パーフルオロブチル)メタン、(パーフルオロブチル)エタン、(パーフルオロペンチル)ジフルオロメタン、2-(パーフルオロメチル)-1,1,1,2,3,4,5,5-ノナフルオロペンタン、または 1,1,1,2,3,4,4,5,5-デカフルオロペンタンである請求項 6 の製造方法。

【請求項 10】ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンが、ビス(パーフルオロプロピル)エーテル、パーフルオロ(ブチルメチルエーテル)、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、ビス(パーフルオロプロピル)ケトン、トリス(パーフルオロブチル)アミン、ビス(パーフルオロプロピル)スルフィド、ビス(パーフルオロ- n -ブチル)スルフィド、またはオクタフルオロ-1,4-ジチアンである請求項 7 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素共重合体の新規な懸濁重合による製造方法に関する。さらに詳しくいえば、本発明は、パーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンなどの環境破壊をもたらすことの少ない溶媒を用いた懸濁

重合法において、高い重合体濃度でも不均一物を生成することなく、重合単位の組成が均一で、良好な物性を持つ含フッ素共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、含フッ素共重合体は耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に利用されている。含フッ素共重合体の製造方法として、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法が知られている。溶液重合法や懸濁重合法の溶媒としては、高分子量の共重合体が得られることや大きい重合速度が達成できる点から、クロロフルオロカーボンなどの不活性溶媒が、通常用いられている。

【0003】ところで、近年、オゾン層破壊が地球規模の環境破壊問題として国際的に取り上げられ、その原因物質としてクロロフルオロカーボンが指摘され、その使用は世界的に全廃の方向に向かっている。このため含フッ素重合体を製造する際に用いるクロロフルオロカーボンの使用を廃止する必要が生じている。該クロロフルオロカーボンの代替溶媒としてオゾン破壊係数の小さいパーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンなどが提案され、実用化されつつある。

【0004】懸濁重合法においては、溶媒を水中に分散させて重合を行う方法がよく用いられている。該方法によれば、トリクロロトリフルオロエタン(以下、 $R113$ とする)などのクロロフルオロカーボンを溶媒として用いた場合には、生成重合体濃度が高い領域においても均一な含フッ素共重合体を得られる。しかし、環境破壊の少ないパーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンなどの溶媒を用いた懸濁重合法では、高い重合体濃度領域において不均一な含フッ素共重合体が生成する。

【0005】この原因として、パーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンはクロロフルオロカーボンに比べ生成する含フッ素共重合体との親和性が低く、パーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンを溶媒として用いた重合では、高い重合体濃度領域で攪拌による生成含フッ素共重合体の分散が不十分となるために、重合系内の単量体組成分布が不均一となり、不均一な含フッ素共重合体が生成すると考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、環境破壊の少ない溶媒を用いた懸濁重合法により含フッ素共重合体を製造するにあたり、高重合体濃度領域においても不均一な重合体を生成することなく、良好な物性を有する含フッ素共重合体を製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、分散安定剤として含フッ素界面活性剤を重合系に添加することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、含フッ素共重合体をパーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボンおよびヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンから選ばれる溶媒と水を含む重合媒体を用いた懸濁重合により製造するにあたり、分散安定剤として含フッ素界面活性剤を添加することを特徴とする製造方法である。

【0009】本発明において、含フッ素共重合体は、フルオロオレフィン重合単位を主構成単位とするものである。フルオロオレフィンは分子中に少なくとも1個のフッ素原子を有し、重合性および得られる含フッ素共重合体の性質の点から、炭素数2または3のフルオロオレフィンが好適である。このようなフルオロオレフィンの具体例として、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$ 、などが挙げられる。これらのフルオロオレフィンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0010】また、これらの炭素数2または3のフルオロオレフィンと共重合する単量体として、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレンなどの非フッ素系オレフィン、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{H}(\text{XはHまたはF、nは2}\sim 10\text{の整数})$ の化学式で表されるフッ素系オレフィンおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロアルキル(エチレン)などの単量体と組み合わせ用いることができる。

【0011】含フッ素共重合体として、エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/テトラフルオロエチレン系共重合体が好ましい。

【0012】本発明においては、重合において含フッ素界面活性剤を用いることが重要である。連鎖移動の面からパーフルオロアルキル基含有の界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の種類はカチオン性、アニオン性、ノニオン性のいずれも使用可能であるが、入手の容易性からアニオン性界面活性剤が好ましい。対イオンの種類も特に限定されない。具体例としては、一般式 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2\text{X}$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{X}$ (n は4~12の整数、 X は NH_4 、またはアルカリ金属)である含フッ素界面活性剤が好ましい。

【0013】含フッ素界面活性剤の使用量は水に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。余りに多量では物性不良、成形時の重合体の着色などの問題があり、余りに少量では十分な効果が得られない。また、コストの面から好ましくは0.01~0.1重量%が適当である。

【0014】本発明に用いる溶媒は、オゾン破壊係数が小さく、環境破壊をもたらすことの少ないパーフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、酸素、窒素または硫黄であるヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンなどの溶媒の単独または混合物である。これらの溶媒は、炭素数が4~10のパーフルオロカーボン、炭素数3~10で、水素の数が1以上、フッ素の数以下のヒドロフルオロカーボン、炭素数4~10、ヘテロ原子1~4個を含むパーフルオロカーボンが好適である。

【0015】具体例としては、パーフルオロヘキサン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロシクロブタン、パーフルオロベンゼン、*m*-パーフルオロキシレンなどのパーフルオロカーボン、(パーフルオロブチル)メタン、(パーフルオロブチル)エタン、(パーフルオロペンチル)ジフルオロメタン、2-(パーフルオロメチル)-1,1,1,2,3,4,5,5-ノナフルオロペンタン、1,1,1,2,3,4,4,5,5-デカフルオロペンタンなどのヒドロフルオロカーボン、ビス(パーフルオロプロピル)エーテル、パーフルオロ(ブチルメチル)エーテル、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、ビス(パーフルオロプロピル)ケトン、トリス(パーフルオロブチル)アミン、ビス(パーフルオロプロピル)スルフィド、ビス(パーフルオロ-*n*-ブチル)スルフィド、オクタフルオロ-1,4-ジチアンなどのヘテロ原子1~4個を含むパーフルオロカーボンの溶媒が挙げられる。

【0016】使用する溶媒と水の溶媒/水(容積%)は30/70~70/30であることが好ましい。

【0017】本発明においては、使用するラジカル開始剤は従来慣用されているものから適宜選ぶことができる。例えば、ジ(クロロフルオロアシル)パーオキシド、ジ(パーフルオロアシル)パーオキシド、ジ(ω -ヒドロパーフルオロアシル)パーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤の使用量は、重合開始剤の種類、重合反応条件などに応じて適宜決められるが、通常は単量体全体に対して、0.005~5重量%、特に0.05~0.5重量%程度が採用されることが好ましい。

【0018】本発明における重合反応に際しては、広い範囲の反応条件が特に限定されことなく採用され得る。例えば、重合反応温度は、重合開始剤の種類などにより最適値が設定され得るが、通常は0~100℃程度、特に30~90℃程度が採用され得る。また、反応圧力も適宜設定可能であるが、通常は2~100kg/cm²、特に5~20kg/cm²程度を採用するのが望ましい。本発明方法においては、過大の反応圧力を要することなく重合を有利に行い得るのであるが、更に高い圧力を採用することも可能であると共に、減圧条件でも可能である。また、本発明方法は、回分式、連続式な

と適宜操作によって行い得る。

【0019】本発明における含フッ素共重合体の製造において、含フッ素共重合体の分子量をコントロールする目的で連鎖移動性を有する分子量調節剤を通常添加するが、この分子量調節剤は溶媒に可溶である必要がある。しかし、連鎖移動定数の大きな化合物は分子量調節が容易であることを考慮するとわずかでも溶媒に溶解すればよい。また小さいオゾン破壊係数を有することが望ましい。

【0020】これらの要求に合う分子量調節剤は例えば、メタン、エタンなどのヒドロカーボン、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（以下、HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₃とする）、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパンなどのヒドロフルオロカーボン、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類である。

【0021】

【実施例】次に、本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が限定されるものではない。

【0022】【実施例1】内容積1.2リットルの攪拌機付きステンレス製反応容器を脱気し、パーフルオロヘキサンを540g、HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₃を119g、イオン交換水403g、界面活性剤C、F₁₁CO₂NH₄を0.4g、テトラフルオロエチレン84g、エチレンを6gを仕込んだ。温度を65℃に保持して、開始剤としてt-ブチルパーオキシイソブチレートの50% HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₃溶液を6.8ml仕込み反応を開始させた。反応中、系内にテトラフルオロエチレン/エチレンの混合ガス（組成（モル比）は53/47）を導入し、反応圧力を16.1kg/cm²に保持した。6.5時間後に142gの共重合体が懸濁状態として得られた。

【0023】該共重合体は、重合単位の組成（モル比）がテトラフルオロエチレン/エチレン=53/47で、融点273℃、分解開始温度342℃であり、300℃の成形温度での圧縮成形品は透明度が高く、均一であった。また、成形品の引張強度は485kg/cm²、引張伸度は460%であった。

【0024】【実施例2】パーフルオロヘキサンのかわりに（パーフルオロベンチル）ジフルオロメタンを540g仕込む以外は実施例1と同様な方法で反応を行い、7時間後に145gの共重合体が懸濁状態で得られた。

【0025】該共重合体は、重合単位の組成（モル比）がテトラフルオロエチレン/エチレン=53/47で、融点275℃、分解開始温度338℃であり、300℃の成形温度での圧縮成形品は透明度が高く、均一であった。また、成形品の引張強度は490kg/cm²、引張伸度は465%であった。

【0026】【実施例3】パーフルオロヘキサンのかわ

りにビス（パーフルオロプロピル）エーテルを550g仕込む以外は実施例1と同様な方法で反応を行い、6.5時間後に140gの共重合体が懸濁状態で得られた。

【0027】該共重合体は、重合単位の組成（モル比）がテトラフルオロエチレン/エチレン=53/47で、融点272℃、分解開始温度335℃であり、300℃の成形温度での圧縮成形品は透明度が高く、均一であった。また、成形品の引張強度は475kg/cm²、引張伸度は470%であった。

10 【0028】【実施例4】内容積1.2リットルの攪拌機付きステンレス製反応容器を脱気し、パーフルオロヘキサンを670g、メタノールを37g、イオン交換水378g、界面活性剤C、F₁₁CO₂NH₄を0.4g、テトラフルオロエチレン84g、エチレン6gを仕込んだ。温度を65℃に保持して、開始剤としてt-ブチルパーオキシイソブチレートの50% HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₃溶液を6.8ml仕込み反応を開始させた。反応中、系内にテトラフルオロエチレン/エチレンの混合ガス（組成（モル比）は53/47）を導入し、反応圧力を16.1kg/cm²に保持した。6.7時間後に145gの共重合体が懸濁状態として得られた。

20 【0029】該共重合体は、重合単位の組成（モル比）がテトラフルオロエチレン/エチレン=53/47で、融点277℃、分解開始温度337℃であり、300℃の成形温度での圧縮成形品は透明度が高く、均一であった。また、成形品の引張強度は485kg/cm²、引張伸度は470%であった。

30 【0030】【実施例5】内容積1.2リットルの攪拌機付きステンレス製反応容器を脱気し、（パーフルオロベンチル）ジフルオロメタンを314g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）を35g、メタノール19g、イオン交換水470g、界面活性剤C、F₁₁CO₂NH₄を0.5g、テトラフルオロエチレン80gを仕込んだ。温度を50℃に保持して、触媒としてパーフルオロブチルパーオキシドの1% HCF₂CF₂CH₂CF₂CH₃溶液を仕込み反応を開始させた。反応中、系内にテトラフルオロエチレンを導入し、反応圧力を13.5kg/cm²に保持した。触媒は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込み、合計で7ml仕込んだ。4.5時間後に148gの白色共重合体が懸濁状態として得られた。

【0031】該共重合体は、重合単位の組成（モル比）がテトラフルオロエチレン/パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）=97/3で、融点308℃、分解開始温度450℃であり、340℃の成形温度での圧縮成形品は、透明度が高く、均一であった。成形品の引張強度は415kg/cm²、引張伸度は370%であった。

【0032】【比較例1】実施例1の方法で、界面活性剤C、F₁₁CO₂NH₄を用いずに同様の反応を行った。6.5時間後に141gの共重合体が懸濁状態とし

7

て得られた。該共重合体は融点272℃、分解開始温度339℃であり、300℃の成形温度での圧縮成形品は白色で透明度が低く、不均一物が見られた。成形品は脆弱であり、引張強度、引張伸度の測定はできなかった。

【0033】[比較例2] 実施例5の方法で、界面活性剤C, F_{11} , CO_2 , NH_4 を用いずに同様の反応を行った。4. 6時間後に142gの共重合体が懸濁状態として得られた。該共重合体は融点305℃、分解開始温度

8

447℃であり、340℃の成形温度での圧縮成形品は白色で透明度が低く、不均一物が見られた。成形品は脆弱であり、引張強度、引張伸度の測定はできなかった。

【0034】

【発明の効果】本発明の方法により、環境破壊をもたらすことの少ない溶媒を用いた懸濁重合法により、高い重合体濃度領域でも重合単位の組成が均一で、良好な物性を有する含フッ素共重合体を得られる。